

【物件名】

資料4

【添付書類】

8 207

資料4

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

⑫特許公報(B2) 平1-57073

⑬Int.Cl.

C 04 B 35/16

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 平成1年(1989)12月4日

A-8924-4C

発明の数 1 (全7頁)

⑯発明の名称 コージエライトセラミックスの製造法

⑰特願 昭60-98075

⑯公開 昭61-256365

⑰出願 昭60(1985)5月10日

⑰昭61(1986)11月14日

⑯発明者 竹原敏雄 岐阜県各務原市緑苑南3丁目90番地

⑯出願人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑯代理人 弁理士 杉村 晃秀 外1名

審査官 岡田万里

1

2

⑯特許請求の範囲

1 コージエライト形成原料として α -アルミナを含有する原料を調合し、成形し、焼成してなるコージエライトセラミックスの製造法において、 α -アルミナの粒度分布が、粒子径3 μm 以下が17重量%以下で50重量%粒子径が4~15 μm となるよう調整することを特徴とするコージエライトセラミックスの製造法。

2 α -アルミナの一次 α -アルミナ平均粒子径が1~5 μm で二次粒子形状である特許請求の範囲第1項記載のコージエライトセラミックスの製造法。

3 α -アルミナがサンデータイプである特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載のコージエライトセラミックスの製造法。

4 コージエライトセラミックスがセラミックハニカム構造体である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のコージエライトセラミックスの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱衝撃性に優れたコージエライトセラミックスの製造法に関するもので、より詳しくは押出成形法に用いられるセラミック原料に関するものである。

(従来の技術)

コージエライトセラミックスは熱膨脹係数が小さいこと、耐高温性に優れていること、表面特性が良好なことから、広く産業界で用いられてお

り、特にそのハニカム構造体は自動車用排ガス淨化用触媒担体、脱臭用触媒担体、排気ガス淨化用フィルター、熱交換用構造体などに用いられている。

これらの用途に用いられるコージエライトセラミックスの製造においては、一般にコージエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)生成原料として、タルク、カオリン、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等が用いられている。このうち、タルク等のマグネシア原料については特開昭63-82822号公報に記載があり、カオリン原料については特開昭50-75811号公報に記載されている。また、アルミナ原料として一般的には水酸化アルミニウムが使用されており、その場合は水酸化アルミニウムの脱水現象に伴う焼成時の収縮および吸熱反応によるクラックが発生しやすいため、 α -アルミナと水酸化アルミニウムとの混合物あるいは α -アルミナのみで使用されている。

さらに、これらの原料を使用してハニカム構造体を得る方法として、押出成形法により低熱膨脹係数を得ることが特開昭50-75811号公報において開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上述した従来の技術では、低熱膨脹化により外径4.60インチ、長さ4インチの形状のハニカム構造体で700°C~800°C程度の耐熱衝撃性は得られているが、その特性にはバラツキがありさらに高い耐熱衝撃性を備えたコージエライトセラミックスの製造法は知られていない。

(2)

特公 平1-57073

3

4

本発明の目的は上述した不具合を解消して、従来品と同等の低熱膨張係数を有しつつより高い耐熱衝撃性を達成できると共に、特性のバラツキが小さいコーチェライトセラミックスの製造法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のコーチェライトセラミックスの製造法は、コーチェライト形成原料として α -アルミナを含有する原料を調合し、成形し、焼成してなるコーチェライトセラミックスの製造法において、該 α -アルミナの粒度分布が、粒子径3 μm 以下が17重量%以下で50重量%粒子径が4～15 μm となるよう調整することを特徴とするものである。

(作用)

本発明は、低熱膨張係数および耐熱衝撃性がすぐれかつ安定した製造法を、上述したようにコーチェライト生成原料のアルミナ成分を規定することによって達成するものである。以下本発明における限定理由を詳記する。

まず、アルミナ原料を α -アルミナとする理由は、アルミナ原料の全量が水酸化アルミニウムとすると脱水反応を伴い焼成時に問題が生ずるからである。 α -アルミナは γ -アルミナ等のアルミナ中間体が結晶相として同定されない完全な α -アルミナが好ましい。また、 χ 、 \varkappa 、 γ 、 δ 、 η 、 θ -アルミナ等の水酸化アルミニウムと α -アルミナとの間に生成するアルミナ中間体は、反応活性に富み後退するようにコーチェライト反応過程に悪影響を及ぼすので、これらは混入しないようとする。

α -アルミナの粒度に関しては、粒子径3 μm 以下の微粒子が存在すると、マグネシア原料であるタルクとの反応が約1300°C以下の比較的低い温度で進行し、低熱膨張係数を有するコーチェライト生成のタルクとカオリンとの主反応が阻害されるので、3 μm 以下の微粒子の量は限定している。特に粒子径1 μm 以下の微粒子は反応活性が高いため、タルクおよびカオリン等のその他の原料と反応が進行てしまい上記の主反応が阻害され、かつコーチェライト結晶の配向性を劣化させ耐熱衝撃性にバラツキを与えるから好ましくない。また、3 μm 以下が17重量%を越えると耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。50重量%粒子径が4～15 μm である理由は、まず4 μm 未満の場合には

ほとんど微粒子であり、原料製造が極めて困難であると共に耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。また、15 μm を越えるとコーチェライト生成反応温度が高くしかも熱膨張係数が大きくなり、

5 結果として耐熱衝撃性が劣化するので好ましくない。より好ましい範囲は、粒子径3 μm 以下の微粒子が12重量%以下で、50重量%粒子径が4～8 μm である。例えば、ハニカム構造体の押出成形時には、スリットの大きさに応じて粗粒をカットするのが望ましい。

次に、 α -アルミナの二次粒子形状を規定する理由は、タルク、カオリン等と低温での反応を抑制すると共に、触媒担体、フィルタとして有利なように気孔率を大きくするためである。また、一次粒子の粒子径を1～5 μm と規定する理由は、コーチェライト化の反応性を良好にするためのもので、1 μm 未満では上述したようにコーチェライト生成のタルクとカオリンとの主反応が阻害されるので好ましくなく、5 μm を越えると耐熱衝撃性が劣化するため好ましくない。なお、二次粒子の確認方法としては、SEM写真(二次電子像写真)にて表示する以外に、二次粒子形状を示す物性値として二次粒子をこわさない加圧条件での測定値である加圧嵩密度(g/cm³)および吸油量(ml/100g)で表示することがある。この表示によるときは、本発明は1t/cm³の加圧下において加圧嵩密度が2.25 t/cm³以下、吸油量は18.5 ml/100g以上が好ましい。

α -アルミナがサンデータイプである理由は以下のようなである。 α -アルミナは一般的にバイヤー法によつて製造されているが、大きな α -アルミナ一次粒子を得るために沸石を含有する鉱化剤を混入して、比較的低温でロータリー式焼成炉で焼成して得られた塊状物を粉碎した、いわゆるフーラワリータイプが一般的に使用されている。ところがこのフーラワリータイプの α -アルミナは偏平な結晶構造であり、粉碎等の操作によりかなりの微粒子あるいは結晶破片が混在しやすい。このようなフーラワリータイプの α -アルミナはコーチェライト生成反応に悪影響を及ぼす。一方、鉱化剤を使用しないで比較的高い温度で焼成するバイヤー法によつて得られた α -アルミナ、即ちサンデータイプのものは結晶軸C軸方向に結晶が発達した粒状であるため、粉碎時に結晶破片が発生し

(3)

特公 平1-57073

5

6

にくくと共にタルク等との低温での反応性も小さく、コーディエライトセラミックスの製造原料として特に好適である。

また、原料アルミナ中のNa量については、バイヤー法によつて得られたアルミナはNaOH溶解工程を含むために、可溶性Na₂O(W-Na₂O)と不溶性Na₂Oを合わせたトータルNa₂O(T-Na₂O)として約0.6wt%までNa₂Oを含有している。このNa₂O成分は、高温でのコーディエライト化反応を阻害するため、安定的に高い耐熱衝撃性を保つためにはT-Na₂Oが0.3%未満に抑えられた中ソーダまたはローソーダグレードのものがより好ましい。ただし、α-アルミナの粒度等のコーディエライト反応への寄与が極めて大きいためT-Na₂Oが0.4%程度の並ソーダグレードのバイヤー法アルミナでも良好な特性を得ることができ。

*る。

(実施例)

第1表に示す試料No.A～Sのα-アルミナ原料を調整した。表中の粒度測定には、分散剤として5ヘキサメタリン酸ソーダを使用したC.I.L.A.S.レーザ粒度分析計を用いた。また吸油量の測定は、JIS K5421およびK5101に基いて行なつた。さらに、一次粒子径については、SEM写真より測定した。なお、上述した試料のうち本発明の範囲内のNo.Cにおけるα-アルミナ単味でプレート押出した場合と粉体のままの場合の粒子構造をSEM写真により第1図aおよびbに示し、範囲外のNo.Pにおけるプレート押出し時および粉体のままの場合の粒子構造をSEM写真により第2図aおよびbに示す。さらに、No.CとNo.Pについての粒度分布曲線を第3図に示す。

第 1 表

No.	沸騰鉱化剤 S(サンディー) F(フラワリー)	T-Na ₂ O量 (wt%)	粒 度			吸油量 (ml/100g)	
			二 次 粒 子		平均一次 粒子径 (μm)		
			3 μm以下(wt%)	50%粒径(μm)			
A	S	0.26	10.5	8.3	0.8	21.1	
B	〃	0.26	11.1	8.4	1.0	20.5	
C	〃	0.24	10.8	8.7	2.0	21.8	
D	〃	0.23	10.8	8.5	5.0	21.6	
E	〃	0.24	10.5	8.8	8.0	21.9	
F	〃	0.28	12.0	7.1	2.2	20.8	
G	〃	0.23	15.0	5.7	2.4	19.3	
H	〃	0.25	17.0	4.0	2.4	19.0	
I	〃	0.26	18.5	3.7	2.2	18.3	
K	〃	0.22	10.7	8.0	2.6	21.9	
L	〃	0.22	10.0	15.0	2.6	20.5	
M	〃	0.23	8.5	17.0	2.4	24.0	
N	F	0.26	10.0	6.5	2.4	22.0	
O	〃	0.25	16.8	6.5	2.2	19.5	
P	〃	0.25	21.4	4.6	2.2	18.1	
Q	S	0.46	11.5	8.0	2.2	21.5	
R	F	0.37	27.0	3.8	2.0	18.0	
S	〃	0.19	32.7	3.5	2.8	17.8	

・第1表に示す各種のα-アルミナ原料に対し、第2表に示すタルク、カオリン等のコーディエライト上組成が少しずつ異なる組み合わせI～IVの基地

製造条件から1つの条件を選び、調合したコーディエライトを外径4.66インチ、長さ4インチ、セル密度6mil/400CPI²のハニカム構造体を押し出し

(4)

特公 平1-57073

7

8

成形し、第2表に示す焼成条件で焼成した。なお、各 α -アルミナは調合前の105 μm で篩處理を行つたが、粒度は第1表に示すものと同じであつた。また、第2表に示す使用原料の化学的組成および粒度を第3表に示す。

第 2 表

	調合割合 (wt%)							焼成条件
	タルク	仮焼タルク	カオリン	仮焼カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	
I	49.2	—	25.2	21.1	13.5	—	—	1410°C×4H
II	19.0	19.0	21.4	20.0	4.5	18.1	—	1395°C×4H
III	39.2	—	21.8	—	11.5	17.8	10.0	1410°C×6H

第 3 表

	lg · loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
タルク	5.2	61.9	0.7	31.8	0.6	—	0.1	—	—
仮焼タルク	—	66.1	0.2	33.6	0.1	—	0.1	—	—
カオリン	13.8	45.5	38.9	—	0.3	1.2	0.2	0.1	—
仮焼カオリン	—	52.4	44.9	—	0.5	1.8	—	0.1	0.1
水酸化アルミニウム	33.7	—	64.8	—	—	—	—	0.4	—
シリカ	0.1	99.7	—	—	0.1	—	—	—	—
アルミナA~S(平均値)	—	—	99.3	—	—	—	—	0.3	—

評価結果を第4表に示す。第4表において、40°Cから800°Cまでの熱膨張係数(CTE)の値はハニカム押山方向50mmでの値を示し、電気炉スボーリング強度としては、各温度(700°Cより25°Cずつステップアップ)で電気炉中に20分保持した後室温に取出した時、クラックが発生し打音がダク

音となつた温度を示している。また、評価欄の◎は極めて良好を、○は良好を、×は不良をそれぞれ表わしている。さらに第4図において、第4表に示す気孔率と第1表に示す吸油量の関係を示す。

第 4 表

No.	素地相成 製造条件	使用アルミナ	CTE ($\times 10^{-6}$ / °C, 40~800°C)	電気炉スボーリング 強度 (n=2~5平均値°C)	気孔 率 (%)	評 価	備考
1	I	A	0.72	770	34.7	×	
2	II	B	0.60	850	34.3	◎	
3	II	C	0.50	910	35.0	◎	
4	II	D	0.63	840	34.9	○	
5	II	E	0.80	780	35.0	×	
6	II	F	0.57	860	34.4	◎	
7	II	G	0.68	810	33.1	○	
8	II	H	0.68	800	32.4	○	
9	II	I	0.81	750	31.2	×	
10	II	K	0.82	870	35.0	◎	

(5)

特公 平1-57073

9

10

No.	粒度組成 製造条件	使用アルミナ	CTE ($\times 10^{-6}$ / °C, 40~800°C)	電気炉スポーリング 強度 (n=2-5平均値X°C)	気孔率 (%)	評価	備考
11	〃	L	0.68	820	34.2	○	
12	〃	M	0.75	780	35.5	×	
13	〃	N	0.58	840	35.2	○	
14	〃	O	0.70	810	33.4	○	
15	〃	P	0.84	760	30.9	×	
16	〃	Q	0.62	880(830~900)	34.8	○	パラツキ大
17	〃	R	0.92	730	30.7	×	
18	〃	S	0.95	700	30.4	×	
19	II	C	0.63	880	—	◎	
20	〃	F	0.63	870	—	◎	
21	〃	I	0.83	770	—	×	
22	III	C	0.48	920	—	◎	
23	〃	F	0.54	890	—	◎	
24	〃	I	0.79	750	—	×	

以上の説明より明らかなように、本発明の範囲内の粒度を有する α -アルミナを原料として用いたコーチェライトセラミックスはすべて極めて良好か良好の評価であるのに対し、本発明の範囲外の粒度を有する α -アルミナが原料の場合は耐熱衝撃性において不良な結果となつた。

(発明の効果)

以上詳細に説明したところから明らかなように、本発明のコーチェライトの製造法によれば、原料となる α -アルミナの粒度分布を特定することにより従来品と同等の低熱膨張係数を有しあつより高い耐熱衝撃性を達成できると共に、特性のパラツキが小さいコーチェライトを製造することができる。そのため、本発明の粒度を特定した α -アルミナを特に低熱膨張性と耐熱衝撃性が問題

となる従来のセラミックスハニカム構造体の製造法における原料として用いれば、安定した耐熱衝撃性に優れたセラミックハニカム構造体を得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図a, bは、本発明の α -アルミナ原料のプレート押出体および粉体の粒子構造を示すSEM写真(二次電子像写真)、第2図a, bは、参考例の α -アルミナ原料のプレート押出体および粉体の粒子構造を示すSEM写真(二次電子像写真)、第3図は本発明および参考例の α -アルミナ原料の粒度分布を示すグラフ、第4図は本発明の α -アルミナ原料の吸油量と気孔率の関係を示すグラフである。

(6)

特公 平1-57073

第1図

(a)



(x3500)

第2図

(a)



(x3500)

(b)



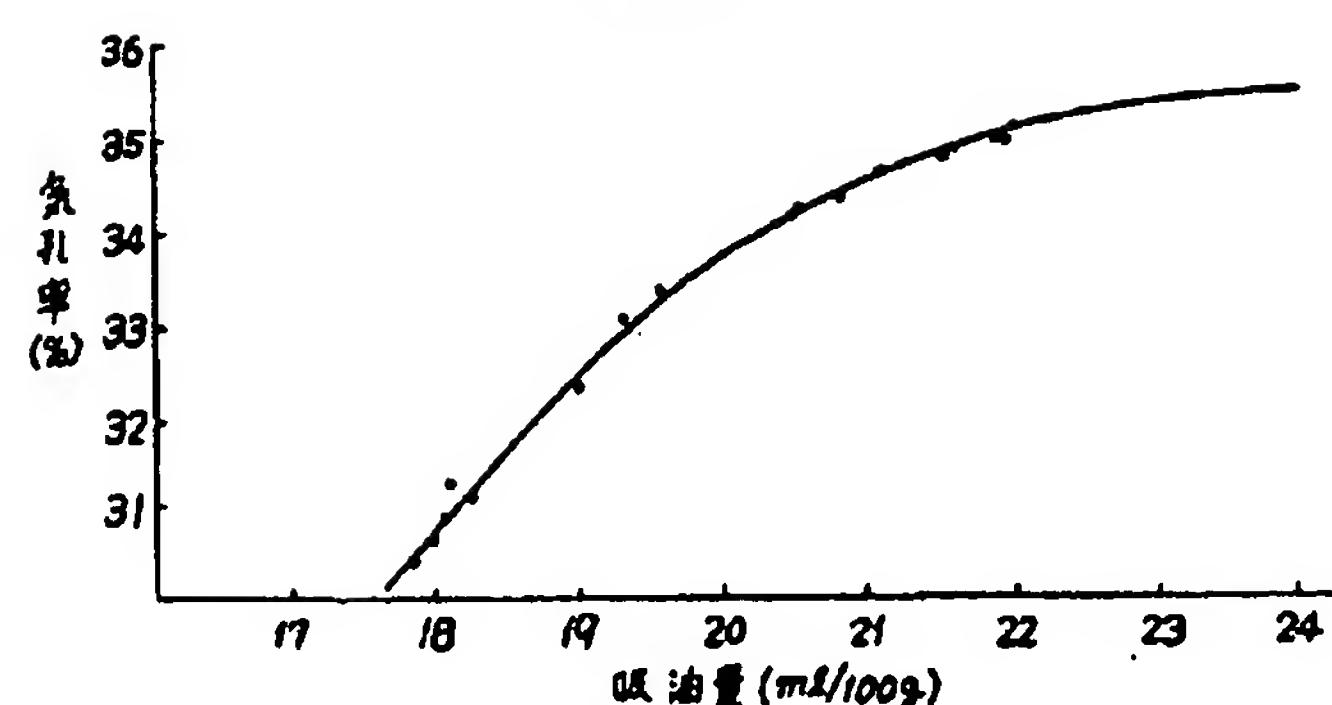
(x3500)

(b)



(x3500)

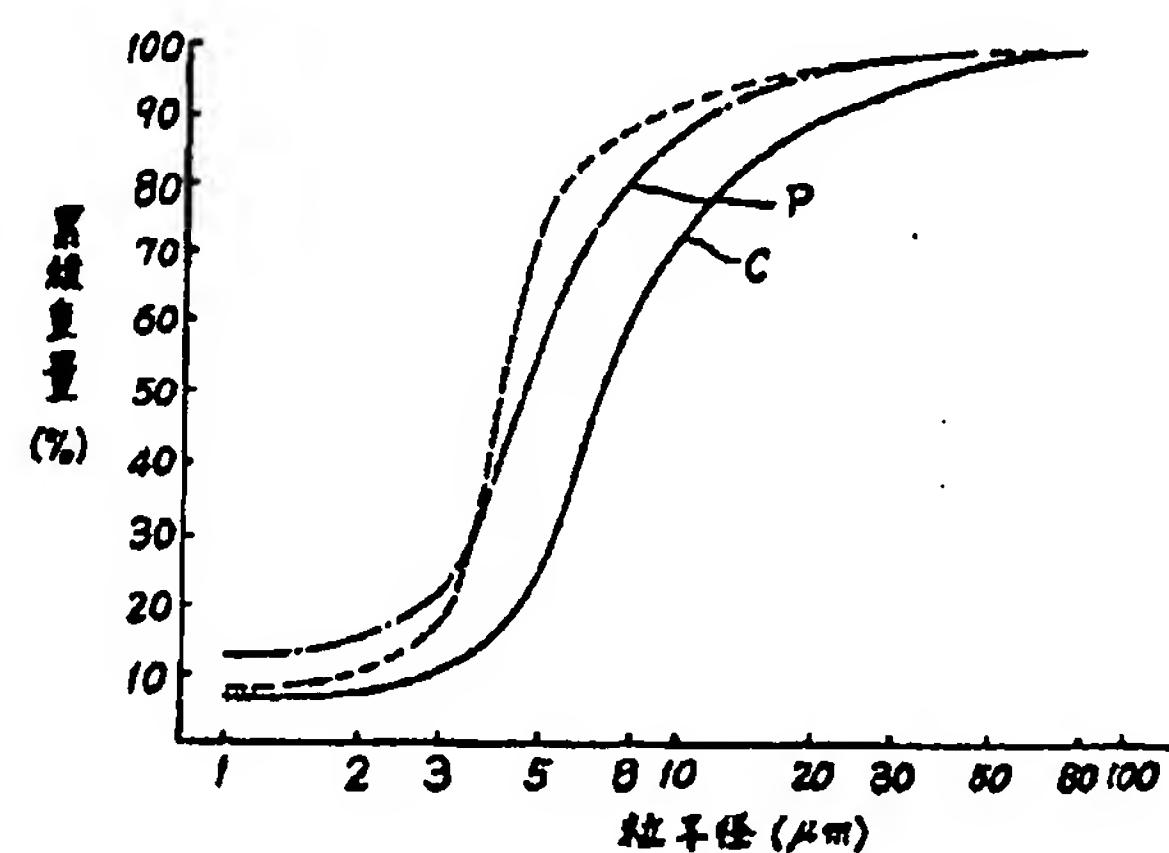
第4図



(7)

特公 平1-57073

第3図



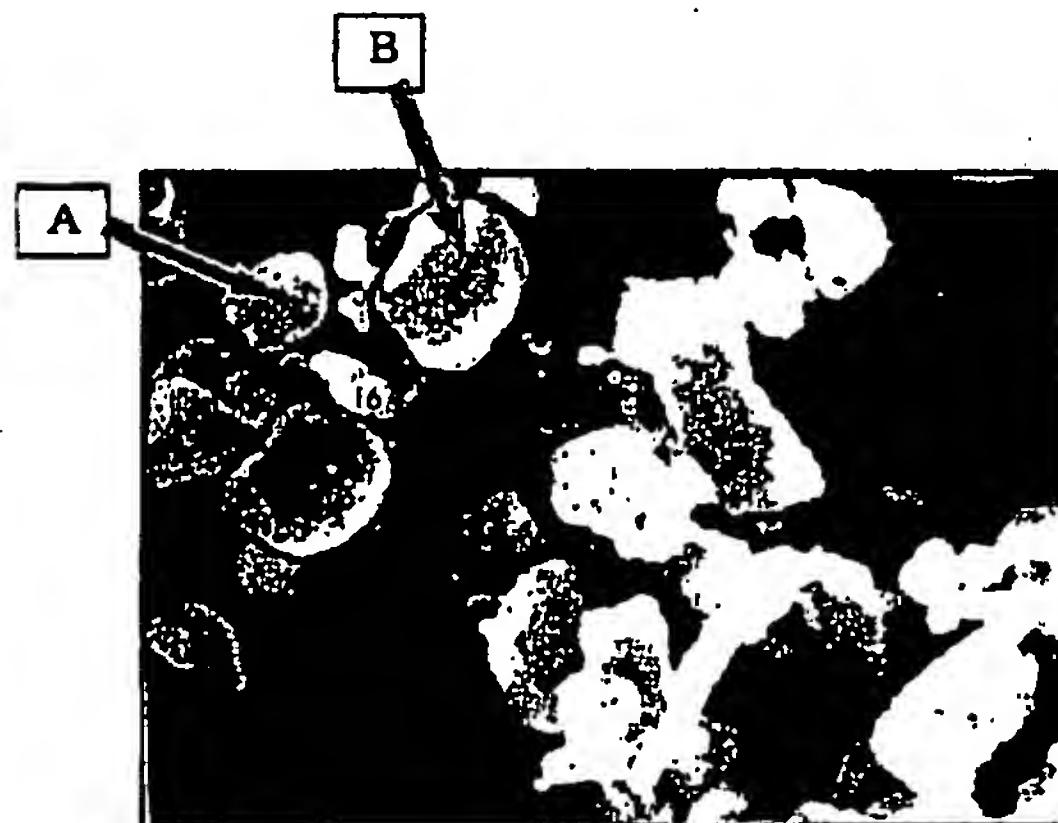
8
資料4 別紙

資料4 特公平1-57073号公報での図2(b)の粉体粒子の円形度

(1) 円形度の測定方法

測定装置：画像解析装置 Media Cybernetics 社製 Image-Pro Plus ver.3.0

- 1) 画像解析装置で、図2(b)中下記の粒子A、Bの面積S1、周囲長さLを測定する。
- 2) 周囲長さLと等しい長さを有する円の面積S2を算出する。 $(S2 = L^2 / 4\pi)$
- 3) 円形度は $S1 / S2$ で算出する。



(2) 円形度の測定値

粒子	面積 $S1 (\mu\text{m}^2)$	周囲長さ $L (\mu\text{m})$	周囲長さLの円の 面積 $S2$ $(= L^2 / 4\pi) (\mu\text{m}^2)$	円形度 $(S1 / S2)$
A	8.4	11.97	11.4	0.74
B	3.34	7.45	4.42	0.76

以上